



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA - FUP

LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS

**ELABORAÇÃO DE MODELO “CORE-SHELL”
QUÍMICO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DO
TIPO $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ E $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

VALÉRIA PEREIRA SOARES

ORIENTADORA: Profa. Dr^a Renata Aquino

COORIENTADORA: Profa. MSc Priscilla Coppola

Planaltina - DF

Dezembro 2013



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA - FUP

LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS

**ELABORAÇÃO DE MODELO “CORE-SHELL”
QUÍMICO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DO
TIPO $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ E $\gamma-Fe_2O_3$**

VALÉRIA PEREIRA SOARES

ORIENTADORA: Profa. Dr^a Renata Aquino

COORIENTADORA: Profa. MSc Priscilla Coppola

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Banca Examinadora, como exigência parcial para a
obtenção de título de Licenciado do Curso de
Licenciatura em Ciências Naturais, da Faculdade UnB
Planaltina, sob a orientação da Prof^a Renata Aquino.

Planaltina - DF

Dezembro 2013

ELABORAÇÃO DE MODELO “CORE-SHELL” QUÍMICO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DO TIPO $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ E $\gamma-Fe_2O_3$

Valéria Pereira Soares¹

RESUMO

O presente trabalho expõe um método de aplicação tecnológica que vêm sendo estudado nas últimas décadas, os Fluidos Magnéticos, estes são utilizados em aplicações tecnológicas, estudos mais recentes apontam a utilização do Fluido Magnético em aplicações Biomédicas. Contudo, para que os Fluidos Magnéticos possam ser utilizados com desempenho satisfatório, é necessário que se tenha um conhecimento da estrutura do nanocoloide de forma que seja garantida a estabilidade coloidal.

A determinação da fração volumétrica em partículas do nanocoloide se baseia em métodos de dosagens químicas clássicas, neste trabalho experimental a caracterização química desses fluidos magnéticos terá como base o modelo núcleo-superfície *core-shell*.

Para que seja realizada caracterização estrutural e química de coloides magnéticos, este trabalho consiste em algumas técnicas, Titulação com Dicromato de Potássio que é fundamental para a realização do cálculo da fração volumétrica, Difração de raios X, sendo esta fundamental no estudo da matéria condensada por permitir a investigação do arranjo ordenado dos sólidos e Espectroscopia de Raio X de energia dispersiva (EDX), necessário para fazer a análise de materiais maciços e permite a caracterização estequiométrica de uma amostra.

Palavras-Chave: ferrofluido, ferritas mistas, *core-shell*,

INTRODUÇÃO

1 - FLUIDOS MAGNÉTICOS

Devido ao interesse pelo conhecimento tecnológico um trabalho vem crescendo nas últimas décadas, são as aplicações tecnológicas utilizando nanopartículas, que estão na escala nanométrica 10^{-9} m. Uma categoria que vem ganhando importância e destaque em muitos estudos são os nanocoloides que quando formados por partículas magnéticas são chamados de nanocoloides Magnéticos ou Fluidos Magnéticos (FM) ou *Magnetic Fluids* (MF), genericamente chamado de Ferrofluidos (FF), que são dispersões coloidais de partículas magnéticas em um líquido carreador, estas partículas possuem diâmetro entre 1 e 500 nm (FERREIRA, 2008; COPOLLA, 2010).

Esses nanomateriais por apresentarem uma conjunção original de propriedades líquidas e magnéticas respondem a presença de um campo magnético figura 1 (<http://www.scifac.hku.hk>), podendo ser deslocados, confinados, controlados e deformados, essa característica difere os Fluidos Magnéticos dos fluidos comuns (COPOLLA, 2010).

¹ Curso de Ciências Naturais - Faculdade UnB de Planaltina

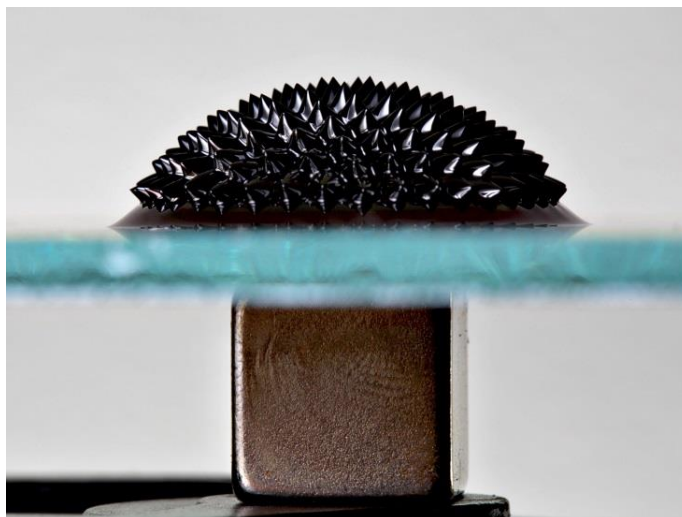


Figura 1 - Observação macroscópica mostrando o fenômeno de instabilidade de pico para um ferrofluido sob a ação de um forte campo magnético aplicado.

1.2 - Aplicações do Ferrofluido

Existe atualmente uma variedade de tipos de Fluidos Magnéticos o que é gerado pelo fato de inúmeras aplicações para as quais estes materiais são desenvolvidos e adaptados.

Tecnológicas: Como aplicações tecnológicas mais conhecidas temos: a fabricação de tintas anti-radar, uma vez que essas nanopartículas absorvem o comprimento de onda na região de microondas e são usadas para pintar os aviões que são invisíveis aos radares, na informática podemos destacar a utilização do FM como lacre ou selo magnético de discos rígidos, pois esses materiais sofrem uma mudança de densidade com a aplicação do campo, fazendo lacres ideais e ajustáveis às condições de uso. Impressão a jato de tinta, para uso em classificação de documentos. Ainda, a utilização do Ferrofluido na indústria de transformadores e alto falantes como trocadores de calor, diminuindo a temperatura em que esses equipamentos trabalham e aumentando a qualidade do som (<http://www.liquidsresearch.com>).

Biomédicas: Estudos ainda mais recentes mostram a utilização dos Fluidos Magnéticos na área da biomedicina, utilizado na vetorização magnética de drogas figura 2 (COPOLLA, 2010), em separação de células, em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI) (COPOLLA, 2010), no tratamento localizado de alguns tipos câncer por tratamento de hipertermia e estudo de possíveis nanoradioterapias (WALTHER, *et al.* 2002; GALLO, *et al.* 1997).

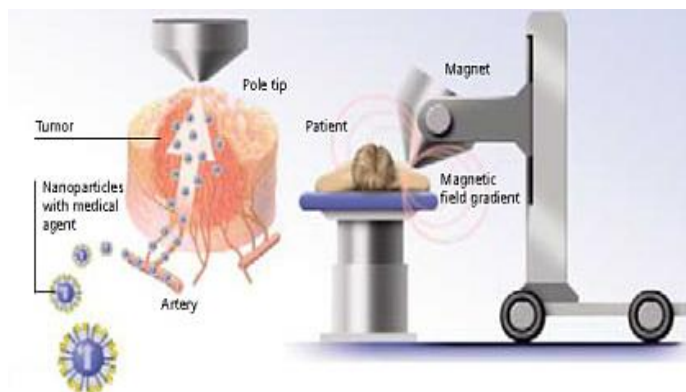


Figura 2 – Magneto-hipertermia

1.3 – Ferritas Mistas

Existem muitos trabalhos na literatura que apresentam a utilização de partículas magnéticas para a hipertermia (GALLO, *et al.* 1997). Assim como a radioterapia e a quimioterapia, a hipertermia (calor) desempenha papel nas modalidades de tratamentos de tumores malignos (WALTHER, *et al.* 2002). Magneto - hipertermia é também utilizada como terapia para tratamento do câncer e significa a exposição de tecidos do câncer a um campo magnético alternado (MEDEIROS, *et al.* 2011), onde é possível matar o tumor com aquecedores manométricos (GAZEAU, *et al.* 2008).

A hipertermia magnética ou magneto-hipertermia é assim chamada quando nanopartículas magnéticas são empregadas no procedimento terapêutico. O método envolve a geração de calor por nanopartículas ferromagnéticas ou superparamagnéticas por meio da aplicação externa de um campo magnético de corrente alternada (AC) (FALLEIROS, *et al.* 2011).

As nanopartículas de ferritas (recebem esse nome, pois possuem ferro em sua estrutura), elas apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio (FERREIRA, 2008) e podem ser classificadas como simples ou mistas, sua fórmula geral é MFe_2O_4 , onde M é um metal, geralmente do período do ferro (Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Mg^{+2}). No caso das ferritas mistas, o objetivo de estudo do trabalho, M será uma combinação de dois metais de transição do período do ferro.

O estudo de ferritas mistas contendo zinco é de grande interesse científico e tecnológico, pois a diluição com zinco permite diminuir a anisotropia magnética de ferritas altamente anisotrópicas, como, por exemplo, a ferrita de cobalto (CARDOSO, 2011).

Um efeito que podemos destacar aqui é que a introdução do íon diamagnético Zn^{2+} pode aumentar, dentro de certos limites, a magnetização de saturação de algumas ferritas (CULLITY, 2009 *apud* CARDOSO, 2011). Isso pode ser explicado pela preferência de Zn^{2+} por sítios tetraédricos, como pode ser visto através do seguinte exemplo. Suponha que 50% de um íon magnético divalente, como Co^{2+} , seja substituído por Zn^{2+} . Nesse caso, metade dos sítios A são ocupados por Zn^{2+} e a outra metade por Fe^{3+} e os íons de Fe^{3+} restantes ocupam sítios octaédricos juntamente com o outro íon magnético divalente (Co^{2+} , neste exemplo). Os momentos dos íons Fe^{3+} situados nos sítios A equilibram apenas 1/3 dos momentos dos Fe^{3+}

situados nos sítios B e isso leva a um momento magnético líquido que se soma ao momento magnético do íon divalente substituído, aumentando a magnetização de saturação (GOLDMAN, 2006).

À primeira vista, poder-se-ia supor que, aumentando o percentual de substituição do zinco até 100%, a ferrita mista apresentasse uma magnetização de saturação cada vez maior. Isso não acontece porque, a partir de uma certa concentração de zinco, o momento do sítio A se torna tão fraco que a interação antiferromagnética entre os sítios A e B deixa de prevalecer e os momentos dos sítios A e B se desacoplam, o que leva a uma redução do momento magnético total (CULLITY, 2009 *apud* CARDOSO, 2011). A figura 3 (CARDOSO, 2011 com adaptações), mostra a curva teórica (linha tracejada) e a curva experimental (linha cheia) da magnetização de saturação a 0 K de ferritas mistas de cobalto e zinco para várias concentrações de zinco em mol%, supondo que o acoplamento AB continue a ser dominante até uma concentração relativa de zinco próxima de 100%. Observando a figura 3, percebe-se que a curva experimental coincide com a curva teórica até cerca de 40 mol% de zinco.

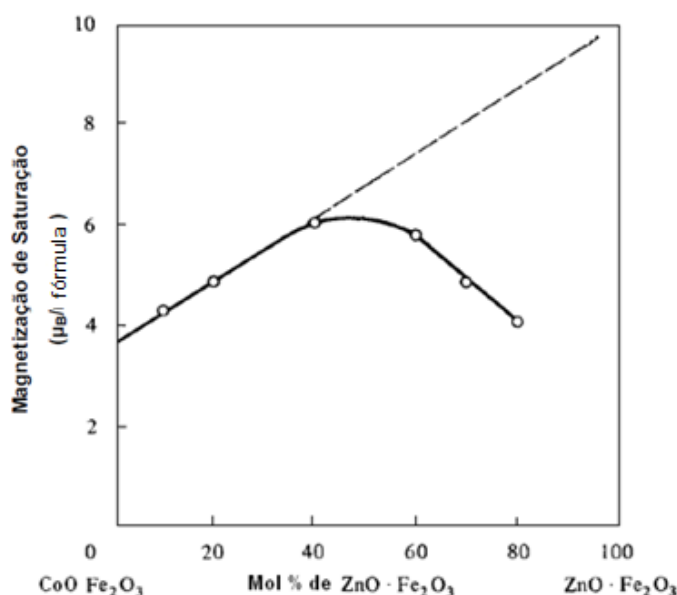


Figura 3 - Magnetização de saturação a 0 K de ferritas mistas de cobalto e zinco

1.3.1 – Hipertermia

Um trabalho realizado com ferritas mistas de cobalto e zinco com fração molar de zinco de 0,5, 0,6 e 0,7, preparadas por coprecipitação e submetidas a tratamentos térmicos adicionais, foram estudadas por Veverka, *et al.* (2010).

O tamanho cristalito das amostras foi determinado por D_{RX} e variou entre 3nm e 23nm. Estudos magnéticos revelaram uma transição gradual de comportamento ferromagnético para superparamagnético e deste para paramagnético no intervalo de 4,5K a 550K; essa mudança gradual, que depende da composição e do tamanho dos cristalitos, foi

associada a uma larga distribuição de tamanhos. Os pesquisadores destacaram uma importância particular da composição contendo fração molar de 0,6 de zinco, na qual foi observada uma transição de temperatura, entre 310 e 334 K, para o estado paramagnético. Dessa forma além da magnetização dá-se importância também para a forma dos laços de histerese e, conseqüentemente, a eficiência do aquecimento, assim, os autores sugeririam a aplicabilidade deste material em hipertermia de fluido magnético em um regime autocontrolado (M.VEVERKA, *et al.*; MARCHAL, *et al. apud* COPOLLA, 2010).

Com base no que foi apresentado e na presença do amplo campo de aplicações dos Fluidos Magnéticos, o objetivo deste trabalho é estabelecer o modelo core-shell de composição química para nanopartículas de ferrita mista do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ E $\gamma-Fe_2O_3$, usadas na preparação de ferrofluido. Neste contexto utilizando técnicas de caracterização química e estrutural, foi possível a determinação da fração volumétrica em partículas do nanocoloide.

2 - ELABORAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

A síntese química (TOURINHO, *et al.* 1990) de nanopartículas de ferrita é: MFe_2O_4 para as ferritas simples e $(M'_{1-x}M''_x)Fe_2O_4$, com $M'_{1-x} = Co^{+2}$ e $M''_x = Zn^{+2}$ para as ferritas mistas (este ultimo é o que será utilizado neste trabalho).

O processo de elaboração de nanocoloides magnéticos ocorre em três etapas: obtenção de nanopartículas (etapa 1), acidificação (etapa 2a), tratamento de superfície (etapa 2b) e, finalmente a peptização das nanopartículas (etapa 3) obtendo um EDL-MF (fluido magnético de dupla camada elétrica) estável, podemos observar o processo na figura 04 (FERREIRA, 2008; COPOLLA, 2010).

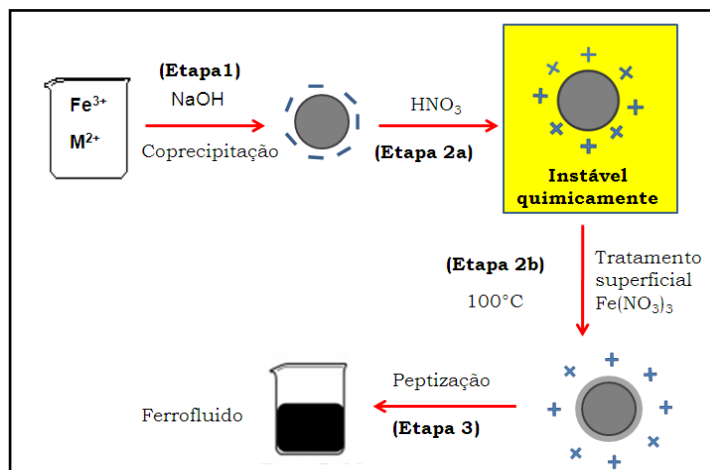
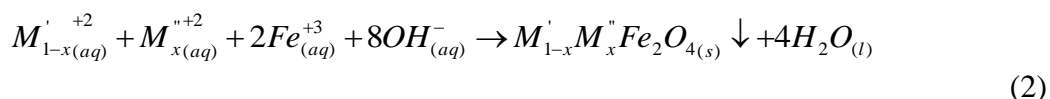
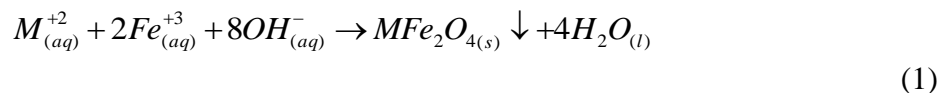


Figura 04 - Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF.

A etapa 1 refere-se na obtenção das nanopartículas a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes em meio alcalino, ou seja, trata-se de uma

coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino no qual esse metal divalente pode ser o Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} .

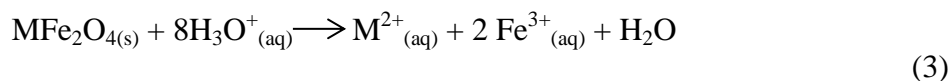
O balanço global da coprecipitação pode ser representado pela equação 1 para o caso das ferritas simples e pela equação 2 para as ferritas mistas:



Esta etapa é essencial para determinar a composição do nanomaterial, seu tamanho e sua morfologia, isso em decorrência do controle de alguns parâmetros de síntese como temperatura, pH, concentração, agitação, velocidade de adição dos reagentes entre outros.

A etapa 2 incide no tratamento químico de superfície, sendo esta etapa dividida em duas fases 2a e 2b, na primeira fase, 2a, o precipitado formado na etapa 1 é lavado com água para retirada de co-íons e contra-íons e acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas. Esse procedimento é necessário, pois em decorrência do processo de preparação, as nanopartículas são formadas em meio fortemente alcalino e são carregadas negativamente e as cargas estão neutralizadas por contra íons Na^+ .

Após essa etapa, as partículas são positivamente carregadas, mas não podem ser dispersas em meio ácido pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Esta evolução dá-se por um processo de dissolução das nanopartículas, favorecido em pH's baixos (FERREIRA, 2008), que pode ser representado genericamente pela equação:



A prevenção do ataque ácido as nanopartículas é alcançada na etapa 2b por meio de um método empírico no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100 °C na presença de uma solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), por aproximadamente 15 minutos. Nesse processo há formação de uma camada de recobrimento, rica em ferro, de composição química média do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que confere alta estabilidade às partículas frente ao ataque ácido (SOUSA, *et al.* 2001).

A camada superficial rica em ferro e o núcleo de $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ são à base do modelo núcleo-superfície conhecido na literatura como core-shell, que será estudado neste trabalho.

Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Para obtermos dispersões coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens

para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3 da Figura 04. As partículas colocadas em solução são caracterizadas por sua carga superficial, a qual, por meio das repulsões eletrostáticas, controla a estabilidade coloidal dos Ferrofluidos, prevenindo a aglomeração das mesmas. (FERREIRA, 2008).

2 - DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA EM MATERIAL MAGNÉTICO (ϕ) PELO MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE (*CORE-SHELL*)

Nesse contexto, um modelo núcleo-superfície de composição química das partículas foi proposto (GOMES, 2008). Considerando a nanopartícula como sendo formada por um núcleo de composição química relativa à estequiometria da ferrita de estrutura espinélio (MFe_2O_4), envolvido por uma camada superficial rica em ferro composta basicamente por óxido de ferro de mesma simetria do núcleo.

Neste caso, a única estrutura possível é a estrutura da maguemita (γ - Fe_2O_3) que é uma estrutura do tipo espinélio. (GOMES, 2007) permitindo a determinação da fração volumétrica de nanopartículas que é usualmente utilizada para expressar a concentração do coloide magnético (LEITE, 2010).

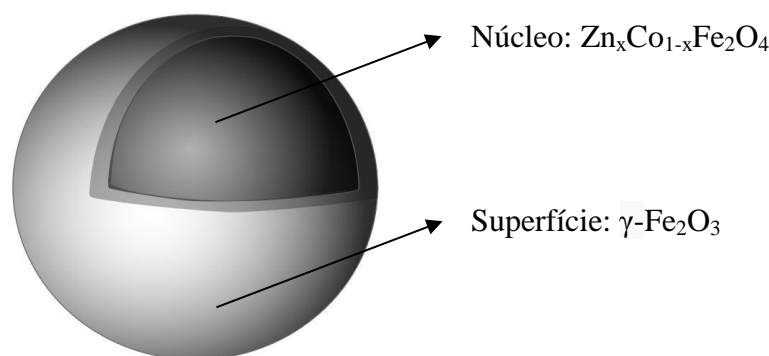


Figura 5 - Representação do modelo núcleo-superfície de composição química.

Assim, o diâmetro total da nanopartícula é dado pela soma do diâmetro do núcleo (D_c) mais duas vezes a espessura (e) da camada superficial, como representado na figura 6.

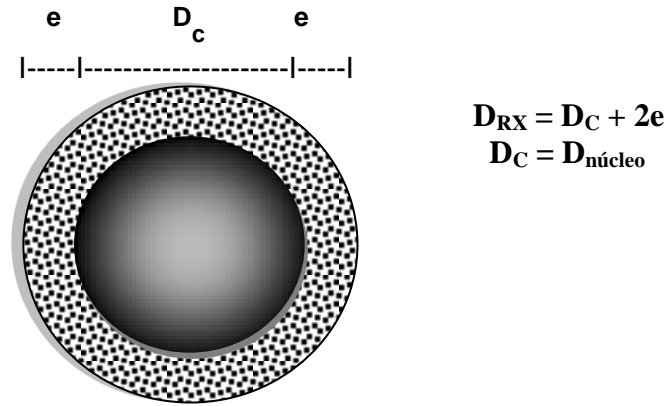


Figura 6 - Espessura da camada superficial no modelo Core-Shell.

Neste caso a fração volumétrica ϕ_c do núcleo é proporcional ao teor de metal divalente $[M^{2+}]$ e a fração volumétrica da camada superficial ϕ_s é proporcional ao teor de ferro da superfície, de acordo com a equação

$$\frac{[Fe^{+3}] - 2[M^{+2}]}{2}, \quad (4)$$

em que $[Fe^{3+}]$ é a concentração de íons Fe^{3+} na nanopartícula.

Cabe ressaltar que neste trabalho, no caso das ferritas mistas, a concentração de metal divalente $[M^{2+}]$ em cada amostra é a soma das concentrações de cobalto-zinco para as ferritas do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

Portanto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas (ϕ_p), é expressa como a soma das frações volumétricas relativas ao núcleo (ϕ_c) com as frações volumétricas relativas à superfície (ϕ_s):

$$\phi_{particula} = \phi_{nucleo} + \phi_{superficie} \quad (5)$$

Considera-se ainda que fração volumétrica seja definida como o produto da concentração de uma determinada fase e seu volume molar. Neste caso, para expressar o ϕ_c propomos utilizar os volumes molares das ferritas simples ponderados pela sua fração na estequiometria da ferrita mista, onde V_M são os volumes molares das ferritas.

$$\phi_c = [M'^{+2}] \cdot V_M^{M'Fe_2O_4} + [M''^{+2}] \cdot V_M^{M''Fe_2O_4} \quad (6)$$

$$\phi_s = \{[Fe^{+3}] - 2([M'^{+2}] + M''^{+2})\} \cdot \frac{1}{2} V_M^{Y-Fe_2O_3} \quad (7)$$

Deste modo a determinação de ϕ_p é efetuada a partir das dosagens químicas dos íons metálicos se os volumes molares são conhecidos. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita mista associada. No caso da camada superficial, considera-se a massa e a densidade da maguemita, de fórmula $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o único óxido de ferro com estrutura espinélio compatível com os resultados de difração de raios X.

Por outro lado, a densidade da nanopartícula pode ser calculada com base no modelo núcleo-superfície usando a expressão da densidade de um material homogêneo que contém n fases¹⁷ $d = \sum_i \chi_i M_M^i / \sum_i \chi_i V_M^i$, onde χ_i , M_M^i e V_M^i são respectivamente a fração molar

$\left(\sum_{i=1}^n \chi_i = 1 \right)$, a massa molar e o volume molar associado a cada fase i . No nosso caso, a fração molar do núcleo e das fases da superfície pode ser expressa como uma função da fração molar do metal divalente χ_M da nanopartícula:

$$d_p = \frac{(1-3\chi_M)M_M^S + 2\chi_M M_M^C}{(1-3\chi_M)V_M^S + 2\chi_M V_M^C} \quad (8)$$

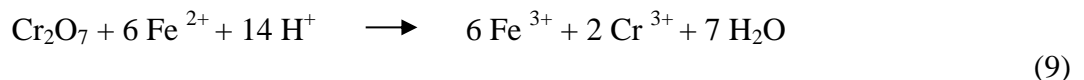
3 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA DOS COLOIDES MAGNÉTICOS

Atualmente o cálculo do ϕ realizado em Fluidos Magnéticos se baseia no método Core/Shell químico. Dessa forma, neste trabalho serão apresentadas algumas técnicas que são utilizadas na caracterização química de coloides magnéticos tradicionais. Estas técnicas serão apresentadas a seguir.

3.1 - Titulação com Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

A composição das ferritas é determinada pela dosagem dos elementos metálicos Fe^{3+} e M^{2+} ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ e Cu). O ferro (Fe^{3+}) é dosado por dicromato de potássio.

O ferro é dosado sob a forma de Fe^{2+} pelo dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mediante a reação:



Na amostra a ser dosada o ferro está inicialmente na forma Fe^{3+} , e deve ser reduzido a Fe^{2+} por um excesso de cloreto estânico (SnCl_2). Nem todo o cloreto estânico reage com o Fe^{3+} , portando fica um excesso que será retirado pela oxidação do SnCl_2 pelo cloreto mercúrico (HgCl_2). É então efetuada a adição de uma mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico, que tem dois objetivos, um é evitar a hidrólise do ferro, o outro é mascarar a cor característica do Fe^{3+} para não atrapalhar a observação da viragem no ponto de equivalência. Como indicador é utilizada a difenilamina a 1%, que no ponto final da titulação determina uma coloração azul (OHLWEILER, 1976).

3.2 - Medidas de Difração de Raios X

No estudo dos Fluidos Magnéticos vale ressaltar que a determinação do diâmetro médio das partículas é de fundamental importância, pois as propriedades magnéticas e magneto-ópticas (magnetização, birrefringência) assim como a estabilidade do coloide é diretamente influenciada pelo volume, proporcional ao cubo do diâmetro, da partícula. Métodos de avaliação direta do tamanho das partículas utilizam a microscopia eletrônica que fornece um diâmetro físico e a difração de raios X que leva a um diâmetro médio. Os resultados obtidos por cada técnica são em geral diferentes entre si, mas complementares, pois estes refletem propriedades e características diferentes.

De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino decorrem da sua estrutura cristalina. A técnica mais comum para a determinação destas estruturas é a difração de raios X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada, pois, permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.). O fenômeno de difração de raios X resulta da organização espacial periódica dos cristais, onde as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A existência de feixe difratado, só em certas direções privilegiadas do espaço, é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e a bem conhecida lei de Bragg (Wang, 2012) relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar de uma família de planos reticulares $\{hkl\}$. Portanto realizamos difratogramas de pó das nanopartículas após evaporação do solvente. A indexação das linhas do espectro de difração permite a identificação da estrutura cristalina, assim como a determinação do parâmetro da malha cristalina. Exemplos de espectros de difração de raios X, obtidos utilizando-se a radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), onde a intensidade difratada varia em função do ângulo de difração 2θ são apresentados na figura 7 para partículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). (AQUINO, 2003).

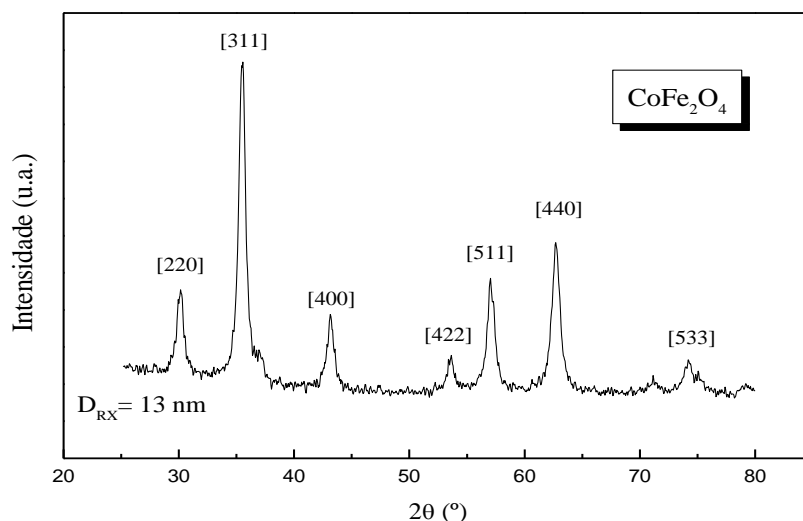


Figura 7 - Diagramas de difração de raios X, para amostra a base de ferrita de Co.

As linhas indexadas são características de estrutura cúbica do tipo espinélio. Por outro lado, o alargamento das linhas de difração é essencialmente devido ao tamanho nanométrico das partículas. Portanto, utilizando a fórmula de Scherrer (Bacri, *et al.* 1998) que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível calcular o tamanho médio das nanopartículas:

$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

onde β é a largura a meia altura do pico de difração e k é igual a 0,9 (CULLITY, 1978).

Ao utilizarmos a largura à meia altura do pico, devemos descontar a largura intrínseca, introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Esta pode ser obtida a partir da largura a meia altura do pico observado, utilizando-se um monocristal padrão.

3.3 - Espectroscopia de Raios X de energia dispersiva – EDX

É uma técnica espectroscópica utilizada para se fazer a análise de materiais maciços e permite a caracterização estequiométrica de uma amostra. Baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos (número de raios X detectados por uma unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada (BERTIN, 1975). A excitação dos elementos se deve aos raios X emitidos por tubo de raios X, ou raios X ou gama, através de uma fonte radioativa, o que permite a emissão de linhas espectrais com energias características (raios X características) associando assim, a concentração das amostras as suas intensidades (ANDRADE, 2013).

Quando ocorre a excitação de um átomo de um elemento presente na amostra, é natural que o mesmo sofra a ejeção dos elétrons dos níveis mais internos, consequentemente os elétrons mais externos realizam um salto quântico a fim de preencher a vacância deixada pelo elétron ejetado (ANDRADE, 2013). Cada uma destas transições eletrônicas é associada à emissão de um fóton de raios X de energia característica, podendo ser utilizado para identificação do átomo emissor.

Nesse contexto o EDX faz uso do espectro de raios X emitidos por uma amostra sólida bombardeada com um feixe focalizado de elétrons para obter uma análise química localizada. A análise qualitativa envolve a identificação das linhas no espectro e é relativamente simples devido à própria simplicidade do espectro de raios X. Já a análise quantitativa (determinação das concentrações dos elementos presentes) é feita a partir das intensidades de cada elemento na amostra e para os mesmos elementos em padrões de calibração de composição conhecida.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nas técnicas aqui apresentadas podemos realizar a análise das características de uma amostra. Para a elaboração deste, foi utilizada uma ferrita mista $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com estequiometria $Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$.

4.1 - Medidas de Difração de Raios X

A figura 11 apresenta o espectro de difração de raios X obtido para as mostras estudadas neste trabalho, em etapas de síntese diferentes, logo após a co-precipitação e após o tratamento com $Fe(NO_3)_3$. Utilizando a lei de Bragg (HAMMOND, 1997) e comparando com as tabelas ASTM foi possível indexar os picos de difração e identificar a estrutura cristalina. Ainda, a partir da largura a meia do pico de maior intensidade e usando a equação 10 determinamos o tamanho das nanopartículas e usando a lei de Bragg e as relações para a estrutura cristalina do tipo cúbica deduzimos o parâmetro da malha cristalina.

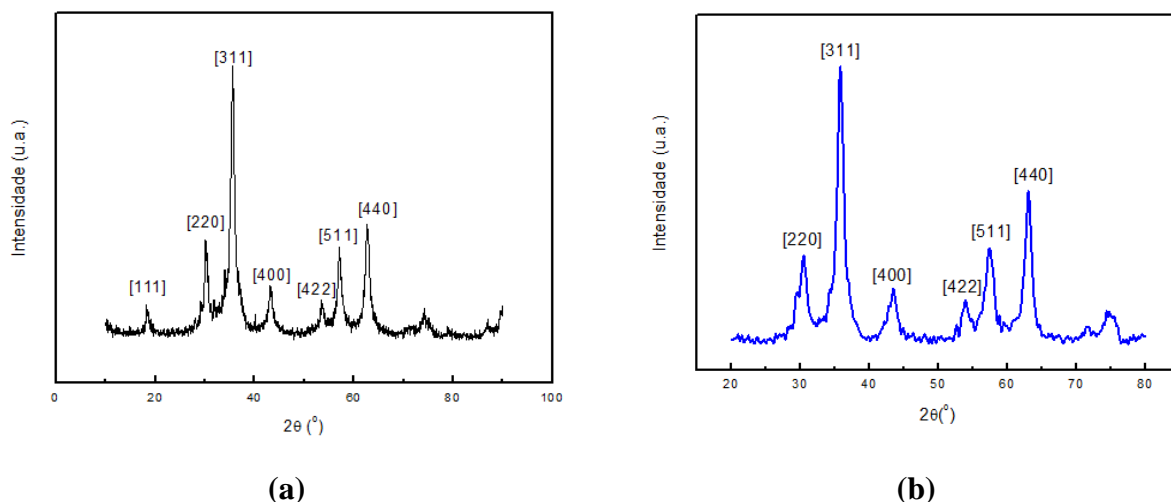


Figura 11: Diagramas de difração de raios X, para amostra a base de ferrita uma ferrita mista $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. (a) Depois da etapa 1 (b) ao final da etapa 2b.

As linhas indexadas dos diagramas (a) e (b) são características de estrutura cúbica do tipo espinélio. Por outro lado, o alargamento das linhas de difração é essencialmente devido ao tamanho nanométrico das partículas. De fato, utilizamos a conhecida equação de Scherrer (BACRI, 1088), que relaciona a dimensão dos nanocristais com a largura do feixe difratado, de modo a deduzir o tamanho médio das nanopartículas.

Ao utilizarmos a largura à meia altura do pico, devemos descontar a largura intrínseca, introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Esta pode ser obtida a partir da largura a meia altura do pico observado.

A partir dos difratogramas (figura 08 (a) e (b)), o valor de D_{RX} calculado foi de 9,12nm e 8,50nm, respectivamente.

4.2 – Medidas de Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva - EDX

Neste trabalho utilizamos a técnica de EDX de modo semi quantitativo para determinar a razão entre Fe, Zn e Co. Deste modo, foi possível construir o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, possibilitando assim, identificar os elementos presentes na amostra (figura 09).

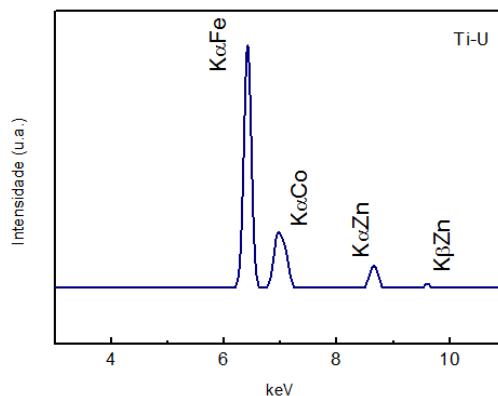


Figura 09 – Espectro de energia dispersiva de fluorescência de raios X, destacando a região referente aos elementos de interesse para este trabalho.

Como resultado quantitativo tem-se a porcentagem de cada elemento de interesse presente na amostra após o tratamento da superfície (tabela 2).

Tabela 1: Concentração das amostras em mol/L para AAS antes do tratamento de superfície e porcentagens obtidas a partir das medidas de EDX depois do tratamento de síntese em mol.

D _{RX} (nm)	Etapa	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Método	X _{II}
9,12	Etapa 1	3,49 mol/L	0,99 mol/L	0,90 mol/L	AAS	0,33
8,50	Etapa 2b	76,694%	11,790%	11,206%	EDX	0,23

* Medidas de AAS (COPOLLA, 2013).

De acordo com os dados apresentados (tabela 2), verifica-se após a etapa 1 o precipitado apresenta uma fração molar em metal divalente de 0,33 (SOUSA, 2001). O resultado que confirma a estequiometria ideal das nanopartículas sintetizadas. Após a etapa 2b essa fração molar passa a ser igual a 0,23 (tabela 2). Devido à condição ácida, há uma dissolução parcial dos nanogrãos que começa durante a etapa 2a (equação 3) e continua na etapa 2b. O tratamento hidrotérmico com nitrato férrico que ocorre no final da etapa 2b proporcionando a incorporação de íons Fe³⁺ na superfície da nanopartícula, consequentemente diminui o valor de X_{II}.

4.3 - Determinação Fração Volumétrica ϕ Para Ferrita Mista

Para determinar a concentração de Fe^{3+} na amostra foi realizada a técnica de Titulação de oxi-redução com Dicromato de Potássio, onde a partir de cálculos estequiométricos obtivemos o valor de 3,88 mol/L em ferro na amostra estudada.

Baseando no modelo (*core-shell*) núcleo-superfície de composição química podemos calcular os volumes molares da maguemita.

$$d^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 5,10 \text{ g/cm}^3$$

$$M^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 241,08 \text{ g/mol}$$

$$d^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 5,29 \text{ g/cm}^3$$

$$M^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 234,60 \text{ g/mol}$$

*Densidade teórica ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4 = 5,1 \text{ g/cm}^3$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 5,29 \text{ g/cm}^3$)^{27,38}

$$V_M^{\text{Zn}} = \frac{241,08 \text{ g/mol}}{5,1 \text{ g/mL}} = 47,27 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{mL} = 47,27 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol}$$

$$V_M^{\text{Co}} = \frac{234,6 \text{ g/mol}}{5,29 \text{ g/mL}} = 44,34 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{mL} = 44,34 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol}$$

Através dos cálculos acima, construímos a seguinte tabela:

Tabela 2 – Valores dos volumes molares dos materiais que compõem as fases da nanopartícula, segundo modelo núcleo superfície.

Material	$V_M (\text{cm}^3/\text{mol})$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	32,00
ZnFe_2O_4	47,27
CoFe_2O_4	44,34

Neste trabalho como utilizamos ferritas mistas, a concentração do metal divalente $[\text{M}^{2+}]$ em cada amostra é a soma das concentrações zinco-cobalto.

Portanto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas é expressa por:

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s$$

Assim,

$\phi_c = [\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4] \cdot V_M$ $(x \cdot V_M^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}) \cdot [\text{Zn}^{2+}] + ((1-x) \cdot V_M^{\text{CoFe}_2\text{O}_4}) \cdot [\text{Co}^{2+}]$	$\phi_s = [\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3] \cdot V_M^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ $(\frac{[\text{Fe}]^T - [\text{Fe}]^C}{2}) V_M^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ $2 \cdot ([\text{Zn}^{2+}] + [\text{Co}^{2+}]) = [\text{Fe}]^C$ Logo, $\phi_s = (\frac{[\text{Fe}^{3+}] - \{2 \cdot ([\text{Zn}^{2+}] + [\text{Co}^{2+}])\}}{2}) \cdot V_M^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$
---	---

Assim utilizando o modelo núcleo-superfície de composição química e as dosagens química, por titulação e EDX, foi possível calcular os valores as frações volumétricas de núcleos e superfícies. Destacamos o valor obtido para a razão ϕ_s / ϕ_p que indica que a superfície de composição química $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ corresponde a 31% do volume total da partícula. Por fim, utilizando as relações geométricas entre o núcleo e a superfície é possível escrever a expressão abaixo que relaciona o valor de ϕ_s / ϕ_p com o raio da partícula e permite calcular o a espessura e da camada superficial de maguemita.

$$\phi_s / \phi_p = 1 - \frac{(r-e)^3}{r^3}$$

Tabela 3: Valores calculados das frações volumétricas de núcleo, de superfície e em partículas, para amostra estudada neste trabalho.

D_{RX} (nm)	Etapas	X_{II}	ϕ_c (%)	ϕ_s (%)	ϕ_p (%)	ϕ_s / ϕ_p	e (nm)
8,5	Etapas 2b	0,23	5,36	2,46	7,82	0,31	0,50

CONCLUSÃO

O tratamento hidrotérmico de superfície durante o processo de elaboração de fluidos magnéticos, torna as nanopartículas de ferrita quimicamente estáveis e dispersáveis em meios ácidos. Em seguida, é possível obter dispersões aquosas com uma estabilidade coloidal de longo prazo, mas este tratamento também torna a composição química das nanopartículas heterogêneas. O modelo core-shell (núcleo de ferrita estequiométrica e camada de maguemita), proposto na referência 17, descreve bem a evolução desta composição química em cada passo da síntese. Neste trabalho, aplicamos este modelo de composição química para nanopartículas de ferrita mista do tipo $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ E $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, usadas na preparação de ferrofluido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Ferreira, M. A. **Caracterização Eletroquímica de Colóides Magnéticos Visando Aplicações Nanotecnológicas Nanobiotecnológicas**. 2008, 153 f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2010.
- ² Coppola, P. **Elaboração e Caracterização de Nanocoloides Magnéticos em Elevadas Frações Volumétricas**. 2010, 104 f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2010.
- ³ site: <http://www.scifac.hku.hk/community/ke/projects/scienceXart/workshop>, acesso em novembro de 2013
- ⁴ <http://www.liquidsresearch.com> acessado em Outubro de 2013.
- ⁵ P.VAN HECKE; G. MARCHAL; E. DECROP; A.L. BAERT. *apud* Coppola, P. **Elaboração e Caracterização de Nanocoloides Magnéticos em Elevadas Frações Volumétricas**. 2010, 104 f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2010.
- ⁶ Walther, W.; Stein, U.; Schlag, P. **Use of the human mdrl promoter for heat-inducible expression of therapeutic genes**. Int. J. Cancer, 98, p. 291-296, 2002.
- ⁷ Gallo, J. M.; Hafeli, U. **Cancer research**. U.S. National Library of Medicine. Vol.57(14), pp.3063-5. 1997.
- ⁸ Medeiros, S.F.; Santos, A.M.; Fessi, H.; Elaissari, A. **Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications**. Most Cited International Journal of Pharmaceutics, Vol. 403, Issues 1-2, p. 130-161, January 2011.
- ⁹ Gazeau, F.; Levy, M.; Wilhelm, C. **Optimizing magnetic nanoparticle design for nanothermotherapy**. Nanomedicine. Vol.3(6), p.831-844, 2008.
- ¹⁰ Falleiros, J. P. B.; Brandl, A. L.; Fonseca, A. R. da. **Aplicações da nanotecnologia no diagnóstico e tratamento de câncer**. Revista Nucleus v. 8, n. 1 (2011)
- ¹¹ Cardoso, L. H. G. **Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas de Cobalto e Zinco**. 109 f. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.
- ¹² CULLITY; GRAHAM, 2009 *apud* Cardoso, L. H. G. **Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas de Cobalto e Zinco**. p. 26. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.
- ¹³ GOLDMAN, 2006. *apud* Cardoso, L. H. G. **Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas de Cobalto e Zinco**. p. 36. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.

- ¹⁴ M.Veverka, P.Veverka, Z.Jiráček, O.Kaman, K.Knížek, M.Maryško, E.Pollert, K.Závěta. **Synthesis and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4+y}$ nanoparticles as materials for magnetic fluid hyperthermia.** J. Magn. Magn. Mater. V. 322, p. 2386-2389, 2010.
- ¹⁵ Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R. **Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites.** Journal of material science, v. 25 p. 3249-3254, França, 1990.
- ¹⁶ M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Silva and M. C. F. L. Lara, **New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures** J. Phys. Chem. B. 105, 1168. 2001.
- ¹⁷ J. D. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, **Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis,** Journal of Physical Chemistry C 112, 6220. 2008
- ¹⁸ Gomes, J. de A. **Estudo das propriedades estruturais locais de Fluidos Magnéticos: da nanopartícula à dispersão.** 221 f. Tese de Doutorado. Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2007.
- ¹⁹ Leite. R. C. **Coecirvidade e anisotropia magnética e magneto-ópticas em nanocoloides magnéticos.** 102 f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2010.
- ²⁰ O. A. Ohlweiler, **Química Analítica Quantitativa** Vol 2, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2ª ed. Rio de Janeiro (1976).
- ²¹ Q. Wang, Y. Guan, X. Ren. M, Yang and X. Liu. **Removal of low concentration Cr(VI) from aqueous solution by magnetic-fluids fixed bed using the high gradient magnetic separation.** Journal of Colloid and Interface Science. 374 (2012) 325–330.
- ²² Aquino, R. **Síntese e caracterização magneto-ótica de coloides magnéticos à base de ferrita de manganês de maguemita dopada com átomos de metais terras raras, visando aplicações biomédicas do nanomaterial.** 179 f. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, 2003.
- ²³ J.C. Bacri.; R. Perzynski.; D. Salin. **Magnetic liquids.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 12, Issue 2, 1988, p. 76–83.
- ²⁴ Klug, H. P.; Alexander. L. E.; **X-ray Diffraction Procedures,** J. Wiley & Sons Inc.: New York, 1962.
- ²⁵ Bertin, E.P. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis.** London: Plenum Press, p 1079. 1975.
- ²⁶ Andrade, D. A. **Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de laponita.** 56 f. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 2013.

²⁷ <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/370>

²⁸ B.D. Cullity; **Elements of X-Ray Diffraction**. 2ª Edição. Addison Wesley, 1978

²⁹ Coppola, P. Qualificação. Universidade de Brasília. 2013.

³⁰ Hammond, C.; The basics of Crystallography and diffraction, Oxford University Press: New York, 1997.